

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 2 月 1 7 日

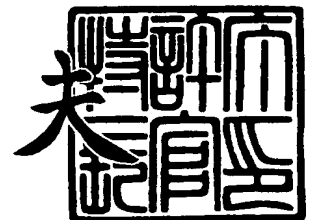
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 0 3 8 8 6 7
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 3 8 8 6 7]

出 願 人
Applicant(s): 財団法人ファインセラミックスセンター
石川島播磨重工業株式会社

2 0 0 4 年 3 月 1 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 M-114481

【提出日】 平成15年 2月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C23C 24/00

【発明の名称】 低熱伝導性遮熱コーティング部材およびその製造方法

【請求項の数】 7

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市熱田区六野 2 丁目 4 番 1 号 財団法人
ファインセラミックスセンター内

【氏名】 松本 峰明

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市熱田区六野 2 丁目 4 番 1 号 財団法人
ファインセラミックスセンター内

【氏名】 山口 哲央

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市熱田区六野 2 丁目 4 番 1 号 財団法人
ファインセラミックスセンター内

【氏名】 木村 和成

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市熱田区六野 2 丁目 4 番 1 号 財団法人
ファインセラミックスセンター内

【氏名】 松原 秀彰

【特許出願人】

【識別番号】 000173522

【氏名又は名称】 財団法人 ファインセラミックスセンター

特願 2 0 0 3 - 0 3 8 8 6 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 0 9 9]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町 2 丁目 2 番 1 号

氏 名

石川島播磨重工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100078765

【弁理士】

【氏名又は名称】 波多野 久

【選任した代理人】

【識別番号】 100078802

【弁理士】

【氏名又は名称】 関口 俊三

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011899

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 低熱伝導性遮熱コーティング部材およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属基材表面に金属結合層を介して、電子ビーム物理蒸着法（EB-PVD）によってセラミック遮熱層を形成した遮熱コーティング部材において、上記セラミックス遮熱層が、安定化剤を含有する安定化ジルコニア（ ZrO_2 ）もしくは部分安定化 ZrO_2 の柱状組織からなり、さらにランタン（La）を0.1～20mol%含有することを特徴とする遮熱コーティング部材。

【請求項2】 前記セラミック遮熱層に含有される安定化剤が、酸化イットリウム（ Y_2O_3 ）、酸化エルビウム（ Er_2O_3 ）、酸化ガドリニウム（ Gd_2O_3 ）、酸化イッテルビウム（ Yb_2O_3 ）、酸化セリウム（ CeO_2 ）および酸化スカンジウム（ Sc_2O_3 ）から成る群より選択される少なくとも1種の酸化物であることを特徴とする請求項1記載の遮熱コーティング部材。

【請求項3】 セラミック遮熱層の組成を一般式： $ZrM_\alpha La_\beta O_\gamma$ で表したとき（但し、Mは安定化剤を構成する元素で、Y、Er、Gd、Yb、CeおよびScから選択される少なくとも1種の元素であり、 α 、 β 、 γ は係数である）、係数 α 、 β 、 γ が関係式 $0.06 \leq \alpha \leq 0.13$ 、 $0.002 \leq \beta \leq 0.24$ 、 $\gamma = 2 + 1.5 \times (\alpha + \beta)$ をそれぞれ満足することを特徴とする請求項1または2記載の遮熱コーティング部材。

【請求項4】 前記セラミック遮熱層は、金属基材の表面に対して（100）面方向もしくは（001）面方向に配向性を有する複数の柱状晶から構成され、この柱状晶の表面には、薄板状あるいは棒状のサブグレインが配列され、また上記柱状晶内にはナノサイズの気孔（ナノポア）が形成されており、上記セラミック遮熱層の気孔率が10～50体積%であり、これらの結晶配列および気孔形態により上記セラミックス遮熱層の熱伝導率を低減させるように構成したことを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の遮熱コーティング部材。

【請求項5】 前記金属結合層が、MCrAlY合金（但し、MはNi、Co、Feおよびそれらの合金から選択される少なくとも1種の金属）または白金アルミナイドから成ることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の遮

熱コーティング部材。

【請求項6】 金属基材表面に金属結合層を介して、セラミック遮熱層を一体に形成した遮熱コーティング部材の製造方法において、金属基材表面に金属結合層を形成した後に、電子ビーム物理蒸着法（EB-PVD）によって安定化 ZrO_2 蒸着材または部分安定化 ZrO_2 蒸着材と $La_2Zr_2O_7$ 蒸着材との2種類の原料を同時に熔融させ、この混合蒸気を上記金属結合層表面に蒸着させることにより上記セラミックス遮熱層を形成することを特徴とする遮熱コーティング部材の製造方法。

【請求項7】 金属基材表面に金属結合層を介して、セラミックス遮熱層を一体に形成した遮熱コーティング部材の製造方法において、金属基材表面に金属結合層を形成した後に、安定化 ZrO_2 もしくは部分安定化 ZrO_2 に、 La_2O_3 もしくは $La_2Zr_2O_7$ を添加した複合酸化物蒸着材を電子ビーム物理蒸着法（EB-PVD）によって熔融させ、この原料蒸気を上記金属結合層表面に蒸着させることにより上記セラミックス遮熱層を形成することを特徴とする遮熱コーティング部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は低熱伝導性遮熱コーティング部材およびその製造方法に係り、特にセラミックス遮熱層が低熱伝導化されており、金属基材の温度を効果的に低下させることが可能であり、ガスタービン部品、燃焼機器部品やジェットエンジン部品などの高温部材として適用された場合において、長期間にわたって優れた耐熱性および耐久性を発揮することが可能な低熱伝導性遮熱コーティング部材およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

化石燃料の燃焼に伴う炭酸ガスの放出による地球温暖化を防止する観点や省資源による経済性の向上という観点から、ガスタービンやジェットエンジンなどの原動機においては熱効率のさらなる向上が求められており、精力的な研究開発が

進められている。例えばガスタービン発電設備においては、運転温度を高めて燃焼機出口ガス温度が高いほど発電効率が向上することが知られており、その高温度運転を可能にするため、耐熱性が高い金属材料の研究開発が継続されている。

【 0 0 0 3 】

上記耐熱性金属材料の耐久性（信頼性）を向上させるために、まず金属材料自体の耐熱性を向上させる研究が実施されてきた。例えば、既に高温部品用構造材料として N i 基合金、C o 基合金または F e 基合金等から成る耐熱超合金の研究開発が進んでおり、実用化されているものも多い。

【 0 0 0 4 】

しかしながら、従来の超合金のみから成る高温部材では、融点が十分に高いものが得られず、高温度域において軟化や再結晶による強度低下が発生し易いことから、1 0 0 0 ℃以上の高温度領域では使用できないといった致命的な制約があった。

【 0 0 0 5 】

そこで、上記制約の改善策として、遮熱コーティング（T B C : Thermal Barrier Coating）を用いた技術が開発され、一部で実用化されている。この遮熱コーティングは、熱伝導率が低い酸化物系セラミック層を金属基材表面に形成することにより、熱を遮断し金属基材の温度上昇を防止する機能を有する。

【 0 0 0 6 】

図 2 は上記遮熱コーティング（T B C）を形成した従来の耐熱構造部材の構造例を示す断面図である。図 2 に示す遮熱コーティング部材は、一般的に N i、C o または F e を主成分とする超合金等からなる金属基材 1 と、この金属基材 1 表面上に形成される、耐食性および耐酸化性に優れた M C r A l Y（但し M は N i、C o、F e の少なくとも 1 種）合金や白金アルミナイド等から成る金属結合層 2 と、Y₂O₃ 安定化 Z r O₂ 等のセラミックスを主成分とするセラミック遮熱層 3 とを備えて三層構造に構成される。これらの層は、プラズマ溶射法によって施工されるのが一般的である。

【 0 0 0 7 】

そして上記セラミックス遮熱層 3 の遮熱効果により金属基材 1 の温度上昇が抑

制されるという作用効果が得られる。また、上記金属結合層 2 は、金属基材 1 と遮熱コーティング層 3 との間に発生する熱応力を低減し、さらに金属基材 1 の腐食を防止し酸化を抑制する効果をも発揮する。

【0008】

しかしながら、従来の遮熱コーティング層を形成した高温部材（耐熱構造部材）では、セラミック遮熱層の割れや剥離が発生し易く高温部材の耐久性や信頼性が低い問題点があった。このセラミック遮熱層の割れや剥離は、セラミック遮熱層と金属結合層との熱膨張差や、セラミック遮熱層の焼結や変態、さらに金属結合層の酸化による体積膨張などによって発生するものと考えられている。

【0009】

一旦、セラミック遮熱層に割れや剥離が生じると遮熱特性が急激に低下するために、金属基材の急激な温度上昇を招き、その結果、最悪の場合には金属基材が溶融したり、破壊したりする可能性が高まる危険性があった。このような危険性は、機器運転上、回避すべき問題である。

【0010】

近年、従来のプラズマ溶射法に代わる新しいセラミック遮熱層の製膜法として、電子ビーム物理蒸着法（EB-PVD）が注目されている。EB-PVD法によって合成されたセラミック遮熱層は縦割れを多く含む柱状組織となり、その縦割れ部の変形によって熱応力を緩和することができるため、耐熱衝撃性が格段に向上する。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、EB-PVD法で合成されたセラミック遮熱層は、プラズマ溶射法で合成された従来のセラミック遮熱層よりも熱伝導率が高く、遮熱効果に劣るという問題点があった。遮熱効果が低い場合、金属基材の温度が上昇し、酸化が加速されてコーティング膜の剥離が起こる可能性が高くなる。したがって、EB-PVD膜での低熱伝導化がさらなる遮熱コーティングの特性向上につながると思われる。

【0012】

上記セラミック遮熱層の低熱伝導化に関する知見としては、柱状組織内に複数の層を設けることが採用されている（例えば、特許文献 1 参照）。また柱状組織の配向を制御してジグザグ状にすることが報告されている（例えば、特許文献 2 参照）。さらに、従来の部分安定化 ZrO_2 に代わる $Gd_2Zr_2O_7$ などの低熱伝導物質をセラミックス遮熱層の構成材として用いるという技術報告もある（例えば、特許文献 3 参照）。

【 0 0 1 3 】

【特許文献 1】

特開平 1 1 - 2 5 6 3 0 4 号公報（第 1 頁、図 1 ～図 6）

【 0 0 1 4 】

【特許文献 2】

米国特許 第 6 4 5 5 1 7 3 （B 1）号公報（第 1 頁、図 2 ～図 3）

【 0 0 1 5 】

【特許文献 3】

米国特許 第 6 2 5 8 4 6 7 号公報（第 1 頁、図 2）

しかしながら、上記特許文献 1 に示すように、柱状組織内に複数の層を設けるべく、セラミックス遮熱層の組織を制御したり、または上記特許文献 2 に示すように、柱状組織の配向を制御してジグザグ状に形成したりするためには特殊な蒸着装置や手法が必須であり、設備費、製造コストおよび装置の運転コストが高騰する等の難点があるため、現実的ではなかった。

【 0 0 1 6 】

また、上記特許文献 3 に示すように、従来の部分安定化 ZrO_2 に代わる物質として $Gd_2Zr_2O_7$ などの低熱伝導性物質をセラミックス遮熱層の構成材として用いた場合には、それらの低熱伝導性物質が耐エロージョン性などの機械的・化学的特性に劣るといった問題点があり、低熱伝導化に関しては現在までに有効な手段は未だに確立されていない。特に上記遮熱コーティング部材をガスタービンやジェットエンジンなどの高温部材として適用した場合にセラミックス遮熱層の剥離が起こると、遮熱特性が急激に低下して金属基材の温度の急激な上昇を招き、部材が熔融したり、破壊したりするため、機器運転上の重要な障害となる問

題点があった。

【0017】

本発明は上記従来の問題点を解決するためになされたものであり、特にガスタービンやジェットエンジンなどの高温部材に適用された場合においても、EB-PVD法で合成されたセラミック遮熱層の低熱伝導化により遮熱性能を高め、長期間にわたって優れた耐熱性および耐久性を発揮する低熱伝導性遮熱コーティング部材およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記目的を達成するために、種々の組成および構造を有するセラミックス遮熱層を形成して遮熱コーティング部材を調製し、各セラミック遮熱層の組成および組織構造が、熱伝導率に及ぼす影響を比較検討した。その結果、特にセラミック遮熱層が0.1～20mol%のランタン(La)を含む場合に、セラミック遮熱層が効果的に低熱伝導化し、耐熱性および耐久性に優れた遮熱コーティング部材が得られるという知見を得た。本発明は上記知見に基づいて完成されたものである。

【0019】

すなわち、本発明に係る遮熱コーティング部材は、金属基材表面に金属結合層を介して、電子ビーム物理蒸着法(EB-PVD)によってセラミック遮熱層を形成した遮熱コーティング部材において、上記セラミック遮熱層が、安定化剤を含有するZrO₂の柱状組織からなり、さらにランタン(La)を0.1～20mol%含有することを特徴とする。

【0020】

ランタン(La)は、セラミックス遮熱層の熱伝導率を低下させるために含有される成分であり、0.1～20mol%の割合で含有される。この含有量が0.1mol%未満の場合には上記熱伝導率の低減効果が少ない一方、20mol%を超えるように過量に添加しても上記熱伝導率の低減効果は飽和してしまうとともに、Laが安定化剤として作用し、耐熱衝撃性に乏しい立方晶が多く生成してしまう。上記Laを、La₂O₃もしくはLa₂Zr₂O₇等の酸化物で添加

する場合には、その含有量の範囲は0.05～10mol%である。

【0021】

また、上記セラミックス遮熱層に含有される安定化剤としては、酸化イットリウム (Y_2O_3)、酸化エルビウム (Er_2O_3)、酸化ガドリニウム (Gd_2O_3)、酸化イッテルビウム (Yb_2O_3)、酸化セリウム (CeO_2) および酸化スカンジウム (Sc_2O_3) から成る群より選択されるいずれか、もしくはこれらを組み合わせた酸化物であることが好ましい。より好ましい酸化物は Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Er_2O_3 である。

【0022】

上記安定化剤 M_2O_3 (MはY、Er、Gd、Yb、Ce、Scの少なくとも一種) の添加量は、3～6mol%の範囲が好適であり、この範囲において相安定性に優れたジルコニア (ZrO_2) が得られる。

【0023】

この安定化剤を含む ZrO_2 およびLaから成る遮熱コーティング層の組成は、「 ZrO_2 - 3～6mol% M_2O_3 (MはY、Er、Gd、Yb、Ce、Scの少なくとも一種) - 0.1～10mol% La_2O_3 もしくは $La_2Zr_2O_7$ 」で表され、これを一般式で表すと下記の通りとなる。

【0024】

すなわち、上記遮熱コーティング部材において、前記セラミックス遮熱層の組成を一般式： $ZrM_\alpha La_\beta O_\gamma$ で表したとき (但し、Mは安定化剤を構成する元素で、Y、Er、Gd、Yb、CeおよびScから選択される少なくとも1種の元素であり、 α 、 β 、 γ は係数である)、係数 α 、 β 、 γ は関係式 $0.06 \leq \alpha \leq 0.13$ 、 $0.002 \leq \beta \leq 0.24$ 、 $\gamma = 2 + 1.5 \times (\alpha + \beta)$ をそれぞれ満足することが好ましい。

【0025】

上記各関係式を満足するように、安定化剤、 ZrO_2 およびLa量を調整してセラミックス遮熱層を形成したときに、熱伝導率が低く、相安定性に優れる遮熱コーティング部材が得られる。

【0026】

さらに、本発明に係る遮熱コーティング部材は、金属基材表面に金属結合層を介して、セラミック遮熱層を形成した遮熱コーティング部材において、金属基材の表面に対して(100)面方向もしくは(001)面方向に配向性を有する複数の柱状晶から構成され、この柱状晶の表面には、薄板状あるいは棒状のサブグレインが配列されて羽毛状構造が形成されることが好ましい。また、金属基材表面に対して略垂直に延びる複数の柱状結晶粒が形成されることが望ましい。また上記柱状晶内部には直径が100nm以下の微小な気孔(ナノポア)が複数分散した構造を有することが好ましい。

【0027】

また、前記セラミック遮熱層において、柱状晶間の空隙、柱状晶表面の突起(サブグレイン)間の微細空隙、柱状晶に内包される気孔などを合計したセラミック遮熱層に含まれる気孔の体積分率は10%から50%であることが好ましい。気孔率が10%未満の場合には、セラミックス遮熱層の熱伝導率の低減効果が充分ではない。一方、気孔率が50%を超えるように過大になると、セラミックス遮熱層の構造強度が低下してしまう。したがって、気孔率は10~50%の範囲であることが好ましいが、より好ましくは15~45%の範囲であり、20~40%の範囲が最適である。上記気孔率は、セラミックス遮熱層の断面組織についての拡大顕微鏡写真の画像解析によって測定できる。

【0028】

さらに上記遮熱コーティング部材において、前記金属結合層が、MCrAlY合金(但し、MはNi、Co、Feおよびそれらの合金から選択される少なくとも1種の金属)または白金アルミナイドから成ることが好ましい。

【0029】

本発明に係る遮熱コーティング部材の製造方法は、金属基材表面に金属結合層を介して、セラミックス遮熱層を一体に形成する遮熱コーティング部材の製造方法において、金属基材表面に金属結合層を形成した後に、電子ビーム物理蒸着法(EB-PVD)によって安定化もしくは部分安定化ZrO₂蒸着材とLa₂Zr₂O₇蒸着材との2種類の原料を溶融させ、この混合蒸気を上記金属結合層表面に蒸着させることにより上記セラミックス遮熱層を形成することを特徴とする

。

【0030】

本発明に係る遮熱コーティング部材の他の製造方法は、金属基材表面に金属結合層を介して、セラミックス遮熱層を一体に形成した遮熱コーティング部材の製造方法において、金属基材表面に金属結合層を形成した後に、安定化 ZrO_2 もしくは部分安定化 ZrO_2 に、 La_2O_3 もしくは $La_2Zr_2O_7$ を添加した複合酸化物蒸着材を電子ビーム物理蒸着法（EB-PVD）によって溶融させ、この原料蒸気を上記金属結合層表面に蒸着させることにより上記セラミックス遮熱層を形成することを特徴とする。

【0031】

本発明に係る遮熱コーティング部材は、例えば図1に示すような三層構造を有するように構成される。まず、第1層としての金属基材1を被覆するように、第2層としての金属結合層2が形成される。この金属結合層2はMCrAlY合金（但し、MはNi、Co、Feまたはそれらの元素を組み合わせた合金）もしくは白金アルミナイドから成る。この金属結合層2表面上にセラミックス遮熱層3が形成され、このセラミックス遮熱層3はLaを0.1～20mol%含む安定化 ZrO_2 もしくは部分安定化 ZrO_2 で構成される。

【0032】

上記金属基材1は、特に限定されるものではないが、一般にガスタービン翼や燃焼器の構成材として使用されるインコネル738等のNi基超合金やステンレス鋼などの耐熱合金が広く適用できる。

【0033】

また金属結合層2は金属基材1と遮熱コーティング層3とを強固に接合する一方、金属基材1と遮熱コーティング層3との熱膨張差を吸収して両者間に発生する熱応力を緩和させる作用を発揮する。この金属結合層2を構成する材料としては、特に金属基材1および遮熱コーティング層3に対する耐食性、耐酸化性、および耐熱性が良好な観点から、MCrAlY合金（但しMはNi、Co、Feの少なくとも1種の金属）または白金アルミナイドからなる金属結合層2が好ましい。

【0034】

この金属結合層 2 を上記 MC r A l Y 合金から形成する場合は、減圧プラズマ溶射法などの溶射技術または物理蒸着法 (P V D) 等によって上記合金成分を金属基材 1 表面上に成膜施工して形成される。一方、白金アルミナイドから形成する場合には、P t めっきを施工後、A l の拡散処理によって金属基材 1 表面上に白金アルミナイドから成る金属結合層 2 が形成される。

【0035】

上記金属結合層 2 の成膜厚さは $50 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲が好適である。この金属結合層 2 の厚さが $50 \mu\text{m}$ 未満の場合には、熱応力の緩和作用が不十分となる。一方、上記成膜厚さが $200 \mu\text{m}$ を超えるように過大にしても、上記効果は飽和し成膜時間が延びることになる。そのため、上記金属結合層 2 の成膜厚さは $50 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲に設定されるが、 $70 \sim 120 \mu\text{m}$ の範囲がより好ましい。

【0036】

上記金属結合層 2 の表面上に、セラミックス遮熱層 3 が形成される。セラミックス遮熱層は、厚さに比例して遮熱効果が大きくなるが、厚さが過大になると剥離を生じやすくなるため、その厚さは $50 \sim 800 \mu\text{m}$ の範囲とすることが好適である。より好ましい厚さの範囲は $100 \sim 500 \mu\text{m}$ である。

【0037】

上記構成に係る低熱伝導性遮熱コーティング部材およびその製造方法によれば、セラミックス遮熱層が、安定化剤を含有するジルコニア (ZrO_2) の柱状組織からなり、さらにランタン (L a) を所定量含有しているため、遮熱コーティング層の熱伝導率を効果的に低減することが可能であり、金属基材の温度を低下させて酸化を抑制することを可能とし、遮熱コーティング部材の遮熱性能および耐久性を飛躍的に高めることができる。したがって、本発明の遮熱コーティング部材をガスタービン部品やジェットエンジン部品などの高温用部材に適用した場合には、これらの高温用部材の長寿命化による性能向上が図れるとともに、高温用部材を使用した機器の信頼性および耐久性を飛躍的に改善することが可能になる。

【0038】**【発明の実施の形態】**

以下、本発明の実施形態について添付図面を参照してより具体的に説明する。
なお本発明は以下に示す実施形態に何ら限定されるものではなく、適宜変更して実施することが可能である。

【0039】**【実施例1】**

実施例1として、超合金（HS-188）から成る平板状の金属基材1表面に減圧プラズマ溶射によってNiCoCrAlY合金から成る金属結合層2を厚さが100 μ mとなるように施工した後、さらに、金属結合層2の表面上にセラミック遮熱層3として、La₂Zr₂O₇を5mol%含有するZrO₂-4mol%（7mass%）Y₂O₃蒸着材を原料とし、電子ビーム物理蒸着法（EB-PVD法）によって厚さが約300 μ mであり、（001）方向に配向性を有する気孔率約25%のセラミック遮熱層3を形成することにより、図1に示すような構造を有する実施例1に係る遮熱コーティング部材を製造した。

【0040】**【実施例2】**

実施例2として、実施例1で使用した金属基材1表面に減圧プラズマ溶射によってNiCoCrAlY合金から成る金属結合層2を厚さが100 μ mとなるように施工した後、さらに、金属結合層2の表面上にセラミックス遮熱層3として、La₂O₃を5mol%含有するZrO₂-4mol%（7mass%）Y₂O₃蒸着材を原料とし、EB-PVD法によって厚さが約300 μ mであり、（001）方向に配向性を有する気孔率約25%のセラミック遮熱層3を形成することにより実施例2に係る遮熱コーティング部材を製造した。

【0041】**【実施例3】**

実施例3として、実施例1で使用した金属基材1表面に減圧プラズマ溶射によってNiCoCrAlY合金から成る金属結合層2を厚さが100 μ mとなるように施工した後、さらに、金属結合層2の表面上にセラミック遮熱層3として、

$ZrO_2-4mol\%$ (7mass%) Y_2O_3 蒸着材と $La_2Zr_2O_7$ 蒸着材との2種類の蒸着剤を原料とし、EB-PVD法によって厚さが約 $300\mu m$ であり、(001)方向に配向性を有する気孔率約25%のセラミック遮熱層3を形成することにより実施例3に係る遮熱コーティング部材を製造した。

【0042】

【実施例4】

実施例4として、実施例1で使用した金属基材1表面に減圧プラズマ溶射によってNiCoCrAlY合金から成る金属結合層2を厚さが $100\mu m$ となるように施工した後、さらに、金属結合層2の表面上にセラミック遮熱層3として、 $La_2Zr_2O_7$ を5mol%含有する $ZrO_2-4mol\%$ (7mass%) Er_2O_3 蒸着材を原料とし、EB-PVD法によって厚さが約 $300\mu m$ であり、(001)方向に配向性を有する気孔率約25%のセラミック遮熱層1を形成することにより実施例4に係る遮熱コーティング部材を製造した。

【0043】

【比較例1】

一方、比較例1として、実施例1で使用した金属基材1表面に減圧プラズマ溶射によってNiCoCrAlY合金から成る金属結合層2を厚さが $100\mu m$ となるように施工した後、さらに、この金属結合層2の表面上にセラミック遮熱層3として、La成分を含有しない $ZrO_2-4mol\%$ (7mass%) Y_2O_3 蒸着材を原料としEB-PVD法によって厚さが約 $300\mu m$ であり、(001)方向に配向性を有する気孔率約25%のセラミック遮熱層3を形成することにより比較例1に係る遮熱コーティング部材を製造した。

【0044】

【比較例2】

また、比較例2として、実施例1で使用した金属基材1表面に減圧プラズマ溶射によってNiCoCrAlY合金から成る金属結合層2を厚さが $100\mu m$ となるように施工した後、さらに、この金属結合層2の表面上にセラミック遮熱層3として、La成分を含有しない $ZrO_2-4mol\%$ (7mass%) Y_2O_3 粉末を原料とし、大気プラズマ溶射法 (APS) によって厚さが約 $300\mu m$

であり、気孔率約 2 0 % のセラミック遮熱層 3 を形成することにより比較例 2 に係る遮熱コーティング部材を製造した。

【 0 0 4 5 】

評価試験

このように製造した各実施例および比較例に係る遮熱コーティング部材のサンプルについて、バーナーリグ試験を実施することにより、各遮熱コーティング部材の熱衝撃特性を評価した。上記バーナーリグ試験は、各高温部材としての遮熱コーティング部材の金属基材底面を水で冷却しつつ、セラミックス遮熱層側を、その表面温度が 1 3 0 0 ℃ となるように 1 時間加熱する操作と、1 0 分間冷却する操作とを 1 サイクルとする加熱—冷却サイクルを繰り返して作用させ、遮熱コーティング層が剥離するまでの繰り返しサイクル数を熱サイクル寿命として測定して各遮熱コーティング部材の耐久性および信頼性を評価した。上記バーナーリグ試験の結果を下記表 1 に示す。

【 0 0 4 6 】

【表 1】

	安定化剤	添加物の種類	添加量	形成方法	熱サイクル寿命
実施例 1	Y_2O_3	$La_2Zr_2O_7$	5 mol %	EB-PVD (1 蒸着材)	> 500
実施例 2	Y_2O_3	La_2O_3	5 mol %	EB-PVD (1 蒸着材)	490
実施例 3	Y_2O_3	$La_2Zr_2O_7$	5 mol %	EB-PVD (2 蒸着材)	> 500
実施例 4	Er_2O_3	$La_2Zr_2O_7$	5 mol %	EB-PVD (1 蒸着材)	> 500
比較例 1	Y_2O_3	—	—	EB-PVD (1 蒸着材)	210
比較例 2	Y_2O_3	—	—	APS	51

【0047】

上記表 1 に示す結果から明らかなように、所定量の La 成分を含むセラミックス遮熱層を形成した各実施例に係る遮熱コーティング部材によれば、熱サイクル寿命が大幅に改善されることが判明した。

【 0 0 4 8 】

一方、L a を全く含有せず、安定化ジルコニアまたは部分安定化ジルコニアのみから成る遮熱コーティング層 1 を形成した各比較例 1, 2 に係る遮熱コーティング部材によれば、熱サイクル寿命特性が相対的に低下することが判明した。

【 0 0 4 9 】

さらに図 3 は、実施例 1 及び比較例 1 に係る遮熱コーティング部材について、温度 1 2 0 0 ℃で 0 ～ 5 0 時間熱処理した後におけるセラミックス遮熱層の熱伝導率を測定した結果である。図 3 に示す結果から明らかなように、L a を添加することによって、初期の熱伝導率を著しく低下させることが可能であり、また長時間の熱処理を実施しても熱伝導率の上昇が効果的に抑制できることが判明した。なお高温における熱伝導率の上昇は、セラミックス遮熱層の焼結による緻密化によって起こると考えられるが、L a は焼結を抑制する効果もあるため、高温での熱伝導率の上昇も抑制でき、皮膜の低熱伝導性が維持される。

【 0 0 5 0 】

また図 4 は、実施例 1 および比較例 1 に係る遮熱コーティング部材について、セラミック遮熱層の組織形態を比較した電子顕微鏡写真である。実施例 1 においては、L a が添加されていることによって、遮熱層の柱状晶内に羽毛状構造が多く導入されていることが明白であり、この羽毛状構造の導入効果によって熱伝導率が低下したものと考えられる。一方、比較例 1 においては、L a 成分が添加されていないため、羽毛状構造の発達が不十分であり、熱伝導率の低減効果も小さいことが組織形態からも判明した。

【 0 0 5 1 】

さらに、図 5 は、実施例 1 および比較例 1 に係る遮熱コーティング部材について、バーナーリグ試験後における C o N i C r A l Y 合金から成る金属結合層に形成される酸化層の厚さを調査し対照したグラフである。実施例 1 では酸化層の厚さが小さく、酸化による被害が少ないことが確認できた。これは、実施例 1 におけるセラミックス遮熱層の熱伝導率が低いために、C o N i C r A l Y 合金製金属結合層の表面温度を、比較例 1 よりも低下させることができたためである。本実施例によれば、セラミックス遮熱層の低熱伝導化によって基材表面温度を低

下させることが可能であり、皮膜剥離までの寿命を大幅に長期化することが可能になる。

【 0 0 5 2 】

【発明の効果】

以上説明の通り、本発明に係る低熱伝導性遮熱コーティング部材およびその製造方法によれば、セラミックス遮熱層が、安定化剤を含有するジルコニア（ ZrO_2 ）の柱状組織からなり、さらにランタン（ La ）を所定量含有しているため、遮熱コーティング層の熱伝導率を効果的に低減することが可能であり、金属基材の温度を低下させて酸化を抑制することを可能とし、遮熱コーティング部材の遮熱性能および耐久性を飛躍的に高めることができる。したがって、本発明の遮熱コーティング部材をガスタービン部品やジェットエンジン部品などの高温用部材に適用した場合には、これらの高温用部材の長寿命化による性能向上が図れるとともに、高温用部材を使用した機器の信頼性および耐久性を飛躍的に改善することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

EB-PVD法によってセラミックス遮熱層を形成した本発明に係る遮熱コーティング部材の一実施例の構成例を示す断面図。

【図 2】

溶射法によってセラミックス遮熱層を形成した従来の遮熱コーティング部材の構成例を示す断面図。

【図 3】

実施例 1 及び比較例 1 に係る遮熱コーティング部材について、温度 $1200^{\circ}C$ で 0 ～ 50 時間熱処理した後におけるセラミックス遮熱層の熱伝導率を測定した結果を示すグラフ。

【図 4】

実施例 1 及び比較例 1 に係る遮熱コーティング部材について、セラミックス遮熱層の組織形態を比較した電子顕微鏡写真。

【図 5】

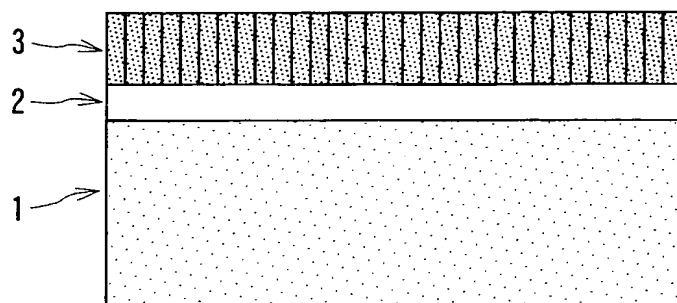
実施例 1 および比較例 1 に係る遮熱コーティング部材について、バーナーリグ試験後における C o N i C r A l Y 合金から成る金属結合層に形成される酸化層の厚さを調査し対比して示すグラフ。

【符号の説明】

- 1 金属基材
- 2 金属結合層
- 3 遮熱コーティング層（セラミックス遮熱層）

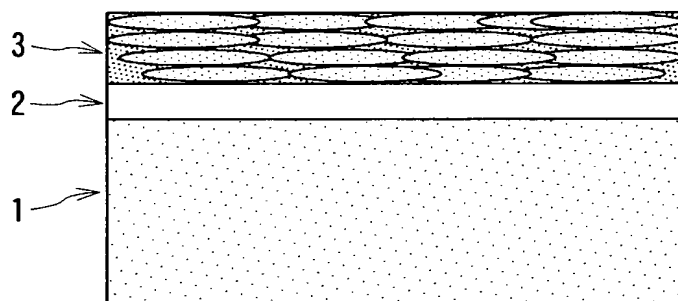
【書類名】 図面

【図 1】



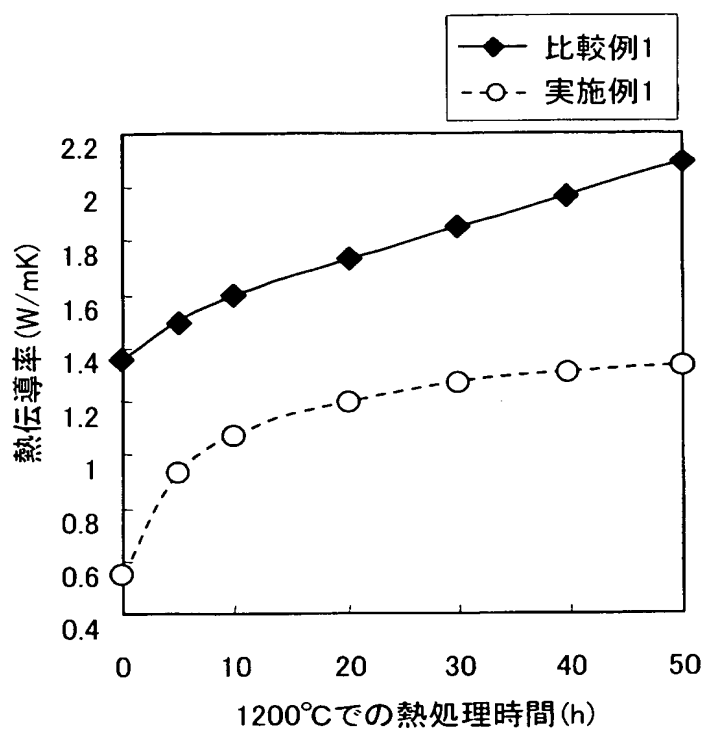
- 1 金属基材
- 2 金属結合層
- 3 遮熱コーティング

【図 2】

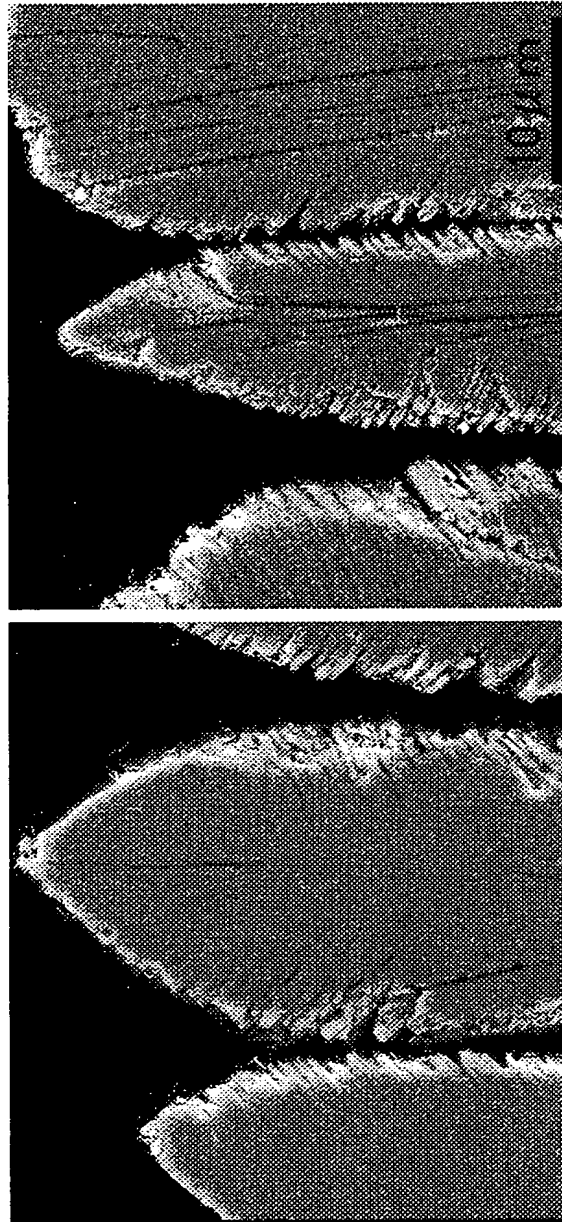


- 1 金属基材
- 2 金属結合層
- 3 遮熱コーティング

【図 3】



【図 4】



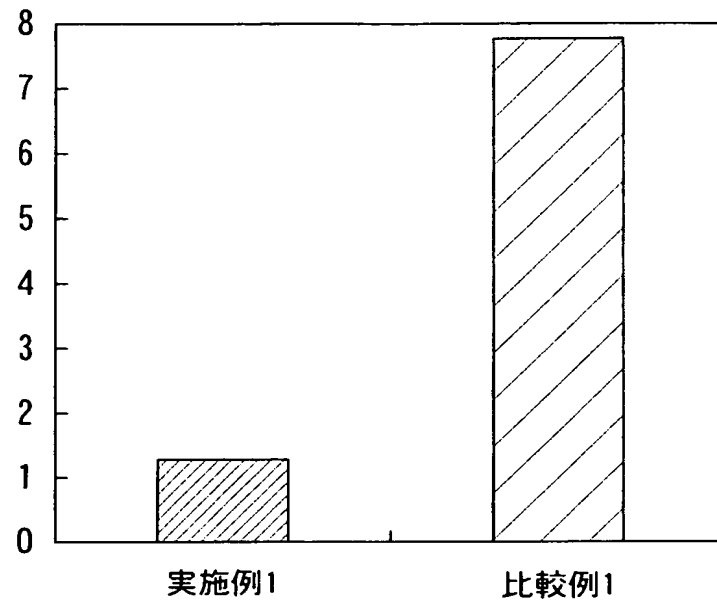
実施例 1

熱伝導率 = 0.5 W/mk

比較例 1

熱伝導率 = 1.4 W/mk

【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電子ビーム物理蒸着法（EB-PVD法）によって合成するセラミックス遮熱層の熱伝導率を低減し、特にガスタービンやジェットエンジンなどの高温部材に適用された場合においても、EB-PVD法で合成されたセラミックス遮熱層の低熱伝導化により遮熱性能を高め、長期間にわたって優れた耐熱性および耐久性を発揮できる遮熱コーティング部材およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 金属基材 1 表面に金属結合層 2 を介して、電子ビーム物理蒸着法（EB-PVD）によってセラミックス遮熱層 3 を形成した遮熱コーティング部材において、上記セラミックス遮熱層 3 が、安定化剤を含有する安定化ジルコニア（ ZrO_2 ）もしくは部分安定化ジルコニア（ ZrO_2 ）の柱状組織からなり、さらにランタン（La）を 0.1～20mol% 含有することを特徴とする遮熱コーティング部材である。また、上記金属結合層 2 は、Ni 基合金、Co 基合金および Ni-Co 合金、白金アルミナイドのいずれかで形成することが好ましい。さらに安定化剤として、 Y_2O_3 、 Er_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 、 CeO_2 から選択される少なくとも 1 種を使用することが好ましい。

【選択図】 図 1

【書類名】 出願人名義変更届
【提出日】 平成16年 2月 2日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】
 【出願番号】 特願2003- 38867
【承継人】
 【識別番号】 000000099
 【氏名又は名称】 石川島播磨重工業株式会社
【承継人代理人】
 【識別番号】 100064908
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 志賀 正武
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 008707
 【納付金額】 4,200円
【提出物件の目録】
 【包括委任状番号】 9001603
 【物件名】 一部譲渡証書 1
 【提出物件の特記事項】 追って補充する
 【物件名】 委任状 1
 【提出物件の特記事項】 追って補充する

特願 2003-038867

出願人履歴情報

識別番号 [000173522]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	愛知県名古屋市熱田区六野2丁目4番1号
氏 名	財団法人ファインセラミックスセンター